

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2003年12月31日 (31.12.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/000944 A1(51) 国際特許分類: C08L 101/00, C08F 20/34,  
20/60, 2/44, D21H 21/10, 17/41, 17/56

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/002075

(22) 国際出願日: 2003年2月25日 (25.02.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願2002-180845	2002年6月21日 (21.06.2002)	JP
特願2002-180847	2002年6月21日 (21.06.2002)	JP
特願2002-202538	2002年7月11日 (11.07.2002)	JP
特願2002-202698	2002年7月11日 (11.07.2002)	JP
特願2002-219448	2002年7月29日 (29.07.2002)	JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ハイモ株式会社 (HYMO CORPORATION) [JP/JP]; 〒141-0031 東京都品川区西五反田2-20-1 第28興和ビル Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大原工 (OHARA, Takumi) [JP/JP]; 〒141-0031 東京都品川区西五反田2-20-1 第28興和ビル ハイモ株式会社内 Tokyo (JP). 小高衣美子 (ODAKA, Emiko) [JP/JP]; 〒141-0031 東京都品川区西五反田2-20-1 第28興和ビル ハイモ株式会社内 Tokyo (JP). 米本亮介 (YONEMOTO, Ryouusuke) [JP/JP]; 〒141-0031 東京都品川区西五反田2-20-1 第28興和ビル ハイモ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 秋元輝雄 (AKIMOTO, Teruo); 〒107-0062 東京都港区南青山一丁目1番1号 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AU, CN, ID, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, ES, FR, GB).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: WATER-SOLUBLE POLYMER DISPERSION, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME AND METHOD OF USE THEREFOR

(54) 発明の名称: 水溶性重合体分散液、その製造方法およびその使用方法

(57) Abstract: A water-soluble polymer dispersion, a process for producing the same and a method of use therefor. In particular, the water-soluble polymer dispersion is one comprising water-soluble polymer fine particles of 100  $\mu$ m or less diameter having at least one ionic property selected from among cationic, amphoteric, nonionic and anionic properties together with a polyalkyleneimine and/or a product of polyalkyleneimine modification wherein according to necessity an appropriate amount of water-soluble inorganic salt is incorporated. The provided process enables easily performing the production in dispersed form by means of production facilities of low cost. The obtained water-soluble polymer dispersion is excellent in storage stability and exhibits satisfactory fluidity and solubility so as to enable use in papermaking raw material pretreatments added to papermaking raw materials prior to machine operation and also for enhancement of freeness, increase of sizing degree and enhancement of retention. Further use can be found in incorporation in an organic sludge or paper mill sludge for flocculation and ensuing drainage.(57) 要約: 本発明は、水溶性重合体分散液、その製造方法およびその使用方法に関するものであり、詳しくは、カチオン性、両性、非イオン性およびアニオン性から選択される一種以上のイオン性を有する粒径100  $\mu$ m以下の水溶性重合体微粒子とポリアルキレンイミンおよび/またはポリアルキレンイミン変性物とが共存し、更に必要に応じて必要量の水溶性無機塩類が共存する水溶性重合体分散液であり、本発明の製造方法により、低コストの製造設備で分散液の形態で容易に製造することができ、そして、得られた本発明の水溶性重合体分散液は、貯蔵安定性に優れ、且つ、流動性及溶解性が良く、抄紙前の製紙原料中に添加する製紙原料前処理、濾水性の向上、サイズ度の向上、歩留向上に使用可能であり、更に有機汚泥あるいは製紙スラッジに添加し、凝集後、脱水処理に応用することができる。

## 明 細 書

## 水溶性重合体分散液、その製造方法およびその使用方法

## 技術分野

- 5 本発明は、水溶性重合体分散液、その製造方法およびその使用方法に関するものであり、詳しくはカチオン性、両性、非イオン性およびアニオン性から選択される一種以上のイオン性を有する粒径100 $\mu$ m以下の水溶性重合体微粒子とポリアルキレンイミンおよび／またはポリアルキレンイミン変性物とが共存し、更に
- 10 必要に応じて必要量の水溶性無機塩類が共存する水溶性重合体分散液とその製造方法に関するものであり、また、本発明の水溶性重合体分散液は、抄紙前の製紙原料中に添加する製紙原料前処理、濾水性の向上、サイズ度の向上、歩留向上に使用可能であり、更に有機汚泥あるいは製紙スラッジに添加し、凝集後、脱水処理
- 15 に応用することができる。

## 背景技術

- 従来、製紙用薬剤あるいは廃水処理用の凝集剤として使用されているカチオン性水溶性重合体分散液の製造方法として、ジメチル
- 20 ルアミノエチル（メタ）アクリレートなどを塩化ベンジルや疎水性モノハロゲン化アルキルにより四級化したカチオン性単量体を用いて共重合を行う時、該単量体の重合体あるいは共重合体を溶解しない塩水溶液中で、且つその塩水溶液に溶解可能な高分子の共存下で重合を行い、分散状態で重合体を得る製造方法が特開昭
- 25 61-123610号公報、特開平5-32722号公報に開示されている。

この方法は、使用するカチオン性単量体がジメチルアミノエチル（メタ）アクリレートなどを塩化ベンジルや疎水性モノハロゲン化アルキルにより四級化した特定の疎水性カチオン性単量体を使用しなければならない問題点を有している。また共存させる塩

5 水溶液に溶解可能な高分子は、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート類の単独重合体あるいはアクリルアミドなどとの共重合体を使用している。

一方、ポリエチレングリコールなどの高分子水溶液を分散媒とする水溶性重合体微粒子の分散液を製造する方法が昭62-51

10 70号公報に開示されている。ポリエチレングリコールは、価格が高だけでなく製紙用薬剤、凝集剤としての効果はない。また重合時、多量に使用するため原料コストを押し上げる。

一方、ポリアルキレンイミンの一種であるポリエチレンイミンは、製紙用薬剤として瀧水性向上剤や歩留向上剤として使用され

15 ているので、ポリアルキレンイミンの共存する水溶性重合体分散液は非常に効率の良い形態を有していると考えられる。

前記のように水溶性重合体は、製紙工程に用いる瀧水性向上剤、歩留り剤、白水中の有価物回収剤などの製紙工業において広範囲に使用されている。また、製油工程あるいは油分を含む産業排

20 水の油分離工程および処理に用いる油分離剤、都市下水、尿尿、一般産業排水の生汚泥、生物処理汚泥、消化汚泥あるいはこれらの混合汚泥の凝集処理、また、脱水機などで凝集脱水する際に添加する薬剤としても使用できる。

すなわち、本発明の目的は、そのような産業上有益な水溶性重

25 合体を貯蔵安定性に優れ、且つ流動性や溶解性が良く、低コストの製造設備で容易に製造可能な分散液の形態で開発することであ

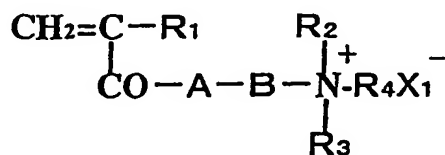
り、またその分散液の製造方法を提供することである。

## 発明の開示

本発明者らは上記問題を解決する方法を各種検討した結果、以下のような発明に達した。

すなわち請求項 1 の発明は、カチオン性、両性、非イオン性およびアニオン性から選択される一種以上のイオン性を有する粒径 100 μm 以下の水溶性重合体微粒子とポリアルキレンイミンおよび／またはポリアルキレンイミン変性物とが共存し、更に必要に応じて必要量の水溶性無機塩類が共存する水溶性重合体分散液である。

そして請求項 2 の発明は、前記カチオン性および両性から選択される一種以上のイオン性を有する水溶性重合体微粒子が、前記ポリアルキレンイミンおよび／またはポリアルキレンイミン変性物共存下で、必要に応じて必要量の水溶性無機塩類を共存させ、下記一般式 (1) および／または (2) で表わされる単量体 5 ~ 100 モル%、下記一般式 (3) で表わされる単量体 0 ~ 50 モル%、水溶性非イオン性単量体 0 ~ 95 モル%からなる単量体 (混合物) を攪拌下、分散重合し製造されたものであることを特徴とする請求項 1 に記載の水溶性重合体分散液である。

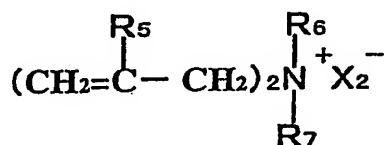


一般式 (1)

(一般式 (1) において R<sub>1</sub> は水素またはメチル基、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、アルコキシ基あるいはベンジル

基、 $R_4$  は水素、炭素数 1～3 のアルキル基、アルコキシ基あるいはベンジル基であり、同種でも異種でも良い。 $A$  は酸素または  $NH$ 、 $B$  は炭素数 2～4 のアルキレン基またはアルコキシレン基、 $X_1$  は陰イオンをそれぞれ表わす。)

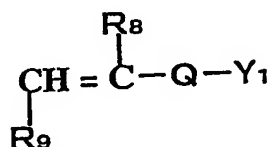
5



一般式 (2)

(一般式 (2) において  $R_5$  は水素またはメチル基、 $R_6$ 、 $R_7$  は炭素数 1～3 のアルキル基、アルコキシ基あるいはベンジル基、 $X_2$  は陰イオンをそれぞれ表わす。)

10



15

一般式 (3)

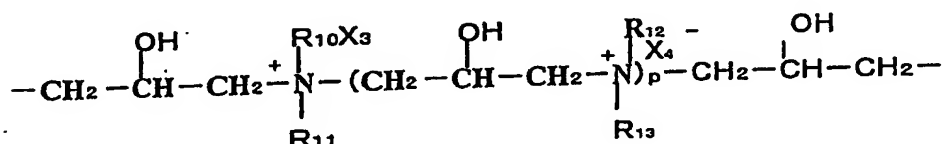
(一般式 (3) において  $R_8$  は水素、メチル基またはカルボキシメチル基、 $Q$  は  $SO_3$ 、 $C_6H_4SO_3$ 、 $CONHC(CH_3)_2CH_2SO_3$ 、 $C_6H_4COO$  あるいは  $COO$ 、 $R_9$  は水素または  $COOY_2$ 、 $Y_1$  あるいは  $Y_2$  は水素または陽イオンをそれぞれ表わす。)

20

請求項 3 の発明は、前記アニオン性および非イオン性から選択される一種以上のイオン性を有する水溶性重合体微粒子が、前記ポリアルキレンイミンおよび／またはポリアルキレンイミン変性物共存下で、必要に応じて必要量の水溶性無機塩類を共存させ、  
25 前記一般式 (3) で表わされる単量体および水溶性非イオン性単量体から選択される一種以上の単量体 (混合物) を攪拌下、分散

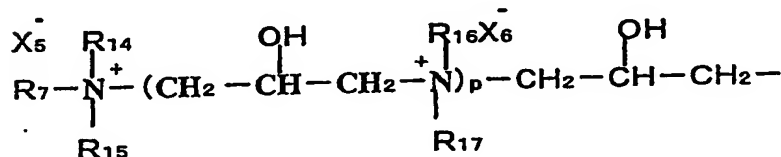
重合し製造されたものであることを特徴とする請求項 1 に記載の水溶性重合体分散液。

- 請求項 4 の発明は、前記ポリアルキレンイミン変性物が、下記一般式 (4) および／または (5) で表される構造単位を有する
- 5 ことを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の水溶性重合体分散液である。



10

一般式 (4)

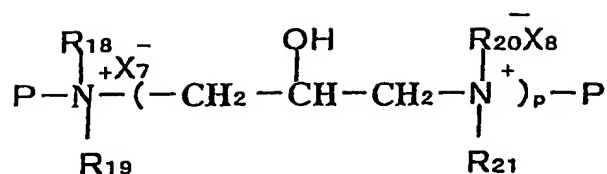


15

一般式 (5)

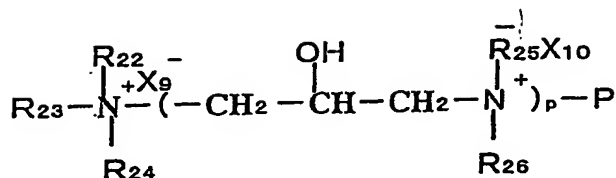
(但し、一般式 (4)、(5) 中の  $p$  は 0 ～ 20 の整数であり、 $\text{R}_{10} \sim \text{R}_{17}$  は水素、または炭素数 1 ～ 3 のアルキル基、ヒドロキシアルキル基あるいはベンジル基、 $\text{X}_3 \sim \text{X}_6$  は陰イオンである。)

- 20 請求項 5 の発明は、前記ポリアルキレンイミン変性物が、ポリアルキレンイミンあるいはポリアルキレンイミンとポリアミン混合物と下記一般式 (6) および／または (7) で表されるポリカチオン物質との反応物からなることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の水溶性重合体分散液である。



一般式 (6)

5



一般式 (7)

- 10 (但し、一般式 (6)、(7) 中の P はエポキシ基あるいはハロヒドリン基、p は 0 ~ 20 の整数であり、R<sub>18</sub> ~ R<sub>26</sub> は水素、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、ヒドロキシアルキル基あるいはベンジル基、X<sub>7</sub> ~ X<sub>10</sub> は陰イオンである。)

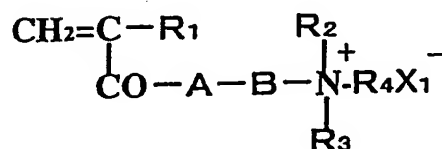
請求項 6 の発明は、前記ポリアルキレンイミン変性物が、前記  
 15 一般式 (6) で表されるポリカチオン物質によって架橋されていることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の水溶性重合体分散液である。

請求項 7 の発明は、前記ポリアルキレンイミンがポリエチレン  
 イミンであることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の  
 20 水溶性重合体分散液である。

請求項 8 の発明は、前記ポリアルキレンイミンおよび／または  
 ポリアルキレンイミン変性物が、前記カチオン性、両性、非イオン性  
 およびアニオン性から選択された一種以上のイオン性を有する  
 水溶性重合体に対し、20 ~ 200 質量% 共存することを特徴  
 25 とする請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の水溶性重合体分散液である。

請求項 9 の発明は、カチオン性および両性から選択された一種以上のイオン性を有する重合体微粒子の分散液を、ポリアルキレンイミンおよび／またはポリアルキレンイミン変性物共存下で、必要に応じて必要量の水溶性無機塩類を共存させ、下記一般式（  
 5 1）および／または（2）で表わされる単量体 5～100 モル％、下記一般式（3）で表わされる単量体 0～50 モル％および水溶性非イオン性単量体 0～95 モル％からなる単量体（混合物）を攪拌下、分散重合により製造することを特徴とする水溶性重合体分散液の製造方法である。

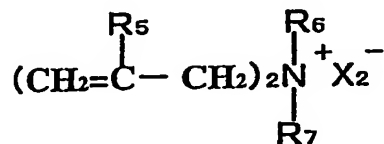
10



一般式（1）

（一般式（1）において  $\text{R}_1$  は水素またはメチル基、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$   
 15 は炭素数 1～3 のアルキル基、アルコキシ基あるいはベンジル基、 $\text{R}_4$  は水素、炭素数 1～3 のアルキル基、アルコキシ基あるいはベンジル基であり、同種でも異種でも良い。A は酸素または N、B は炭素数 2～4 のアルキレン基またはアルコキシレン基、 $\text{X}_1$  は陰イオンをそれぞれ表わす。）

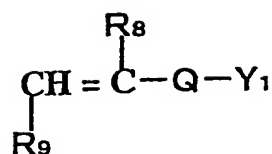
20



一般式（2）

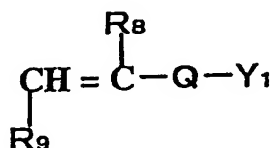
（一般式（2）において  $\text{R}_5$  は水素またはメチル基、 $\text{R}_6$ 、 $\text{R}_7$   
 25 は炭素数 1～3 のアルキル基、アルコキシ基あるいはベンジル基、 $\text{X}_2$  は陰イオンをそれぞれ表わす。）





一般式 (3)

- 5 (一般式 (3) において  $\text{R}_8$  は水素、メチル基またはカルボキシメチル基、 $\text{Q}$  は  $\text{SO}_3$ 、 $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$ 、 $\text{CONHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}$  あるいは  $\text{COO}$ 、 $\text{R}_9$  は水素または  $\text{COOY}_2$ 、 $\text{Y}_1$  あるいは  $\text{Y}_2$  は水素または陽イオンをそれぞれ表わす。)
- 10 請求項 10 の発明は、アニオン性および非イオン性から選択された一種以上のイオン性を有する重合体微粒子の分散液を、ポリアルキレンイミンおよび／またはポリアルキレンイミン変性物共存下で、必要に応じて必要量の水溶性無機塩類を共存させ、下記
- 15 一般式 (3) で表わされる単量体および水溶性非イオン性単量体から選択される一種以上の単量体 (混合物) を攪拌下、分散重合により製造することを特徴とする水溶性重合体分散液の製造方法である。



20

一般式 (3)

- (一般式 (3) において  $\text{R}_8$  は水素、メチル基またはカルボキシメチル基、 $\text{Q}$  は  $\text{SO}_3$ 、 $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$ 、 $\text{CONHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}$  あるいは  $\text{COO}$ 、 $\text{R}_9$  は水素または  $\text{COOY}_2$ 、 $\text{Y}_1$  あるいは  $\text{Y}_2$  は水素または陽イオンをそれぞれ表わす。)
- 25

そして請求項 1 1 の発明は、請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の水溶性重合体分散液を、抄紙前の製紙原料中に添加し、前処理することを特徴とする水溶性重合体分散液の使用方法である。

請求項 1 2 の発明は、請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の水溶性  
5 重合体分散液を、抄紙前の製紙原料中に添加し、濾水性を向上させることを特徴とする水溶性重合体分散液の使用方法である。

請求項 1 3 の発明は、請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の水溶性  
重合体分散液を、サイズ剤が共存する抄紙前の製紙原料中に添加  
し、サイズ度を向上させることを特徴とする水溶性重合体分散液  
10 の使用方法である。

請求項 1 4 の発明は、請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の水溶性  
重合体分散液を、歩留向上を目的として抄紙前の製紙原料中に添  
加し抄紙することを特徴とする水溶性重合体分散液の使用方法で  
ある。

15 請求項 1 5 の発明は、請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の水溶性  
重合体分散液を、無機および／または有機のアニオン性物質と組  
み合わせて、歩留向上を目的として、抄紙前の製紙原料中に添加  
し抄紙することを特徴とする水溶性重合体分散液の使用方法であ  
る。

20 請求項 1 6 の発明は、請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の水溶性  
重合体分散液を、有機汚泥あるいは製紙スラッジに添加し、凝集  
させた後、脱水機により脱水することを特徴とする水溶性重合体  
分散液の使用方法である。

請求項 1 7 の発明は、請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の水溶性  
25 重合体分散液を、両性あるいはアニオン性水溶性高分子と組み合  
わせて、有機汚泥あるいは製紙スラッジに添加し、凝集させた

後、脱水機により脱水することを特徴とする水溶性重合体分散液の使用方法である。

本発明の特徴は、単量体を製紙用薬剤として有用なポリエチレンイミンおよび／またはポリエチレンイミン変性物の存在下で、  
5 攪拌しながら必要に応じて必要量の無機塩を共存させ、重合することにより水溶性重合体微粒子からなる分散液を製造することである。

従来、前記一般式（１）あるいは（２）で表される単量体をポリエチレングリコールやジメチルジアリルアンモニウム塩化物中  
10 で重合を行うと、生成した重合体分散液は、粘性の高い分散液になり、重合体分子量も高くはならなかった。しかし、本発明のポリエチレンイミンおよび／またはポリエチレンイミン変性物中において重合すると、これらの問題を解決することができる。

15 以下、具体的に製造法を説明する。

初めにポリエチレンイミンおよび／またはポリエチレンイミン変性物の２０～５０質量％水溶液を用意し、有機または無機酸によりアミン当量の５０～１００％を中和する。この時の水溶液ｐ  
Hは、２～１２に調整し、この水溶液に単量体を加え、混合す  
20 る。単量体濃度としては、１０～４０質量％であり、好ましくは１５～３０質量％である。ポリエチレンイミンおよび／またはポリエチレンイミン変性物の水溶性重合体に対する添加量は、２０～２００質量％であるが、好ましくは２０～１５０質量％、さらに好ましくは３０～１５０質量％である。また、必要に応じて必  
25 要量の無機塩を添加するが、好ましくは全量に対し２質量％～飽和濃度となるよう添加し溶解する。

その後、窒素雰囲気下にて、重合開始剤、例えば 2、2'-アゾビス（アミジノプロパン）二塩化水素化物または 2、2'-アゾビス〔2-（5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル）プロパン〕二塩化水素化物のような水溶性アゾ系重合開始剤、あるいは過硫酸アンモニウムおよび亜硫酸水素ナトリウム併用のような水溶性レドックス系重合開始剤を添加し、攪拌下ラジカル重合を行う。

重合の反応温度は 0～100℃の範囲で重合開始剤の性質に応じて任意に選ぶ事ができるが、好ましくは 10～60℃であり、  
10 更に好ましくは 20～50℃である。

本発明で使用するポリアルキレンイミンは、ポリエチレンイミンあるいはポリプロピレンイミンなどであるが、実用的にはポリエチレンイミンである。分子量は、5000以上あれば本発明の分散重合に使用できるが、あまり重合度が高いと分散液の粘性が高くなり好ましくない。従って、好ましくは 5000以上、5000, 000以下であり、更に好ましくは 5000以上、200, 000以下である。また、ポリアルキレンイミン変性物の場合も同様に、変性後の分子量が好ましくは 50, 000以上、1, 000, 000以下であり、更に好ましくは 50, 000以上、500, 000, 000以下である。

またポリアルキレンイミン変性物も使用することができる。例えばエピクロロヒドリン、エチレングリコールジグリシジルエーテルなどで架橋により変性したポリアルキレンイミンも使用することができるが、前記一般式（4）あるいは（5）で表される構造単位を有するポリアルキレンイミン変性物を使用することが好ましい。

これはポリアルキレンイミンあるいはポリアルキレンイミンとポリアミンとの混合物と、前記一般式(6)および/または(7)で表されるポリカチオン物質との反応とによって合成されるものである。この物質は、アンモニア、脂肪族第1級～第3級アミン(以下第1級アミンなどと記載する)から選択された1種以上のアミン類とエピハロヒドリンを反応させて製造することができる。

変性反応時のモル比については以下の範囲で行う。すなわちポリアルキレンイミン中あるいはポリアルキレンイミンとポリアミンとの混合物中のアミノ基をC(モル単位)と、前記一般式(6)および/または(7)で表されるポリカチオン物質中のハロヒドリン基および/またはエポキシ基をD(モル単位)とすると、 $C/D = 5 \sim 300$ (モル%)の範囲で反応する。

例えば、ポリアルキレンイミンの分子量が数万～数十万と高い場合は、特に前記一般式(6)で表されるポリカチオン物質を高い比率でし込むと、架橋反応が進み過ぎてポリアルキレンイミンが水不溶化してしまう。したがって、仕込みモル%としては、通常5～50モル%、好ましくは5～30モル%である。一方、ポリアルキレンイミンの分子量が1,000～10,000など低い場合は、仕込みモル%としては、通常50～300モル%、好ましくは70～150モル%である。

前記ポリカチオン物質は、前記一般式(6)で表される両末端反応性のある架橋作用のあるものと、前記一般式(7)で表される片末端反応性のあるグラフト反応作用のあるものとがある。

25 前者の架橋作用のあるものは、エピハロヒドリンに対するアンモニア、第1級アミン、第2級アミン、第3級アミンから選択さ

れた1種以上のアミン類のモル比が、凡そ0.25~0.9の範囲で反応させると、前記一般式(6)で表されるポリカチオン物質の生成比率が高くなり、後者のグラフト作用のあるものは、エ  
5 ピハロヒドリンに対するアンモニア、第1級アミン、第2級アミン、第3級アミンから選択された1種以上のアミン類のモル比が、凡そ0.8~1.2の範囲で反応させると前記一般式(7)で表されるポリカチオン物質の生成比率が高くなる。

重合は一般的には中性~酸性で行うのが、単量体も安定であり、反応性も良好であり、重合度や重合率も向上するので、ポリ  
10 アルキレンイミンあるいはポリアルキレンイミン変性物は、中和して弱アルカリ~酸性の水溶液とすることが好ましい。pHとしては12~2であるが、好ましくは10~3であり、更に好ましくは6~3である。中和する酸は、有機あるいは無機の酸を使用する。有機酸としては、蟻酸、酢酸、アジピン酸、無機酸として  
15 は、塩酸、硫酸、スルファミン酸などで中和する。中和度としては、分子中のアミノ基に対して、50~100当量%である。

重合時、ポリアルキレンイミンおよび/またはポリアルキレンイミン変性物と併用する無機塩としては、ハロゲン化アルカリ金属塩や、硫酸塩、リン酸塩などである。具体的には、塩化ナトリウム、塩化カリウム、臭化ナトリウム、塩化アンモニウム、臭化カリウム、臭化アンモニウム、硫酸アンモニウム、硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、リン酸水素アンモニウム、リン酸水素ナトリウム、リン酸水素カリウムなどを例示することが  
20 でき、これらの塩を液中濃度として2質量%~飽和濃度として用  
25 いることが好ましい。

分子量調節のため通常のラジカル重合に用いられるようなイソ

プロピルアルコールやメルカプタンなどの連鎖移動剤を添加することも任意に選択することができる。重合体微細粒子の分散安定化の為、攪拌を行う必要があり、攪拌速度の上限は無く、任意の攪拌条件を選ぶことができる。

- 5 次に、イオン性水溶性重合体を製造する場合に使用する単量体について説明する。

カチオン性水溶性重合体を製造する場合には、カチオン性単量体の一種以上を使用し、また非イオン性単量体との共重合をすることもできる。カチオン性単量体の例としては、前記一般式（1）  
10 ）で表される（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチルやジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、メチルジアリルアミンなどの重合体や共重合体が上げられ、四級アンモニウム基含重合体の例は、前記三級アミノ含有単量体の塩化メチルや塩化ベンジルによる四級化物である（メタ）アクリロイルオキシエチルト  
15 リメチルアンモニウム塩化物、（メタ）アクリロイルオキシ2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウム塩化物、（メタ）アクリロイルアミノプロピルトリメチルアンモニウム塩化物、（メタ）アクリロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウム塩化物、（メタ）アクリロイルオキシ2-ヒドロキシプロピルジメ  
20 チルベンジルアンモニウム塩化物、（メタ）アクリロイルアミノプロピルジメチルベンジルアンモニウム塩化物などである。また、一般式（2）で表されるジメチルジアリルアンモニウム系単量も使用可能であり、その例としてジメチルジアリルアンモニウム塩化物、ジアリルメチルベンジルアンモニウム塩化物などである。  
25

非イオン性単量体の例としては、（メタ）アクリルアミド、  
N，N－ジメチルアクリルアミド、酢酸ビニル、アクリロニトリ  
ル、アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸2－ヒドロキシエチ  
ル、ジアセトンアクリルアミド、N－ビニルピロリドン、N－ビ  
5 ニルホルムアミド、N－ビニルアセトアミドアクリロイルモルホ  
リン、アクリロイルピペラジンなどがあげられる。

両性水溶性重合体を製造する場合には、前記カチオン性と非イ  
オン性単量体に加えて、さらに前記一般式（3）で表されるアニ  
オン性単量体を共重合する。その例としては、スルホン基でも  
10 カルボキシル基でもさしつかいなく、両方を併用しても良い。

スルホン基含有単量体の例は、例えばビニルスルホン酸、  
ビニルベンゼンスルホン酸あるいは2－アクリルアミド2－メ  
チルプロパンスルホン酸などである。またカルボキシル基含有  
単量体の例は、例えばメタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、  
15 マレイン酸あるいはp－カルボキシスチレンなどである。

アニオン性水溶性重合体を製造する場合には、前記一般式（3）  
で表されるアニオン性単量体の一種以上の共重合、あるいは前  
記アニオン性単量体と水溶性非イオン性単量体との共重合によっ  
て製造する。アニオン性単量体と水溶性非イオン性単量体の例と  
20 しては、前記のようなものを使用する。

さらに非イオン性水溶性重合体を製造する場合には、前記非イ  
オン性単量体の一種以上を使用する。特に好ましい水溶性非イオ  
ン性単量体としては、アクリルアミドである。

重合開始は、ラジカル重合開始剤を用いる。そのような開始剤  
25 は油溶性あるいは水溶性のどちらでも良く、アゾ系、過酸化物系  
、レドックス系いずれでも重合することが可能である。



油溶性アゾ系開始剤の例としては、2、2'-アゾビスイソブチロニトリル、1、1'-アゾビス（シクロヘキサンカルボニトリル）、2、2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）、2、2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）、4、4'-アゾビス（4-メトキシ-2、4ジメチル）パレロニトリルなどが挙げられ、水混溶性溶剤に溶解し添加する。

水溶性アゾ系開始剤の例としては、2、2'-アゾビス（アミジノプロパン）二塩化水素化物、2、2'-アゾビス〔2-（5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル）プロパン〕二塩化水素化物、4、4'-アゾビス（4-シアノ吉草酸）などが挙げられる。

またレドックス系の例としては、ペルオクソ二硫酸アンモニウムと亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、トリメチルアミン、テトラメチルエチレンジアミンなどとの組み合わせがあげられる。さらに過酸化物の例としては、ペルオクソ二硫酸アンモニウムあるいはカリウム、過酸化水素、ベンゾイルペルオキシサイド、ラウロイルペルオキシサイド、オクタノイルペルオキシサイド、サクシニクペルオキシサイド、t-ブチルペルオキシ2-エチルヘキサノエートなどを挙げる事ができる。

20 本発明のイオン性水溶性重合体分散液は、単量体を重合する際、ポリアルキレンイミンおよび／またはポリアルキレンイミン変性物を共存させるので、ポリアルキレンイミンおよび／またはポリアルキレンイミン変性物の一部に前記一般式（1）～（3）で表される単量体がグラフト重合していると推定される。さらにポ  
25 リアルキレンイミンおよび／またはポリアルキレンイミン変性物は、非常に枝分かれした構造をしているため、それだけグラフト

重合も起こりやすいと考えられ、分散液の安定化にも大いに寄与すると推定され、重合の分散助剤としては非常に適した材料である。

また、本発明のイオン性水溶性重合体分散液は、重合時ポリアルキレンイミンおよび／またはポリアルキレンイミン変性物の他、分子量の比較的低い他のカチオン性水溶性重合体を共存させることも好ましい。そのようなカチオン性水溶性重合体としては、前記一般式（１）および／または前記一般式（２）で表されるカチオン性単量体一種以上の重合体あるいは共重合体である。あるいは前記カチオン性単量体一種以上と水溶性非イオン性単量体との共重合体も使用できる。これらカチオン性水溶性重合体は、重合時、あるいは重合後添加する。重合時、あるいは重合後添加するカチオン性水溶性重合体の分子量は、１，０００～３，０００，０００であり、好ましくは１０，０００～２，０００，０００である。

本発明の水溶性重合体は、古紙や機械パルプに由来するピッチ類あるいはアニオン性物質の前処理を行うため、抄紙前の製紙原料中に添加して使用することができる。添加場所としては、種々のパルプが混合される混合チェストなどが考えられるが、最も汚れの原因となる原料パルプに直接添加すると顕著な効果を発現する場合がある。そのため添加場所の例としては、例えば処理を目的とする原料パルプチェストに直接あるいは配合後の原料パルプチェスト配管出口などが挙げられる。しかし、それぞれの製紙現場に適合した添加位置を決定する必要があるので、必ずしも上記場所には限定されるものではない。

本発明で使用する水溶性重合体の製紙原料への添加量としては、製紙原料のカチオン要求量により異なるが、対乾燥製紙原料当たり質量で高分子純分として、凡そ0.01~0.5質量%であり、好ましくは0.02~0.2質量%、最も好ましくは0.

5 3~0.1質量%である。

カチオン性水溶性重合体の添加量は、ミューテック社製のPCD-03型などを使用して製紙原料のカチオン要求量を測定し決定していく。例えば使用製紙原料中に本発明の高分子分散液を添加、攪拌処理した後、ワットマン製濾紙NO. 41によって原料  
10 を濾過し、濾液のカチオン要求量と濁度を測定していく。濁度が最も低下したところが適性添加量の目安と推定されるが、製紙現場へ適用してみなければ正確には判定できない。

次に、濾水性向上剤としての使用方法について説明する。

本発明の水溶性重合体分散液は、単量体を重合する際、ポリアルキレンイミンおよび／またはポリアルキレンイミン変性物を共存させるので、濾水性向上剤として優れた作用のあるポリアルキレンイミン系高分子が共存する。しかし、ポリアルキレンイミン系高分子は、重合度が低いため凝集作用は弱い、その結果、添加量が増加するなどマイナス面が存在する。その点、本発明の水溶性重合体分散液は、高分子量の重合体が補完し性能を高める作用  
20 がある。ポリアルキレンイミン系高分子は、製紙原料中の微細繊維やピッチ、アニオン性成分の電荷中和作用を行い、共存する高分子量の重合体は、架橋吸着に起因する凝集作用を行い、濾水度を向上させる。添加場所としては、抄紙機に近いほうが効率的であり、ファンポンプの手前、スクリーン入り口あるいは出口など  
25 が考えられる。

本発明の濾水性向上方法の適用可能な抄紙pHとしては、酸性抄紙～中性抄紙において他の処理法に比較して優れた効果を発揮する。従って、抄紙pHとして4.0～9.0の範囲においてメリットがある。対象となる紙製品として、上質あるいは中質の印刷用紙、あるいは中芯原紙やライナー、あるいは白ボールなどの板紙などである。

本発明の水溶性重合体分散液は、単量体を重合する際、ポリアルキレンイミンおよび／またはポリアルキレンイミン変性物を共存させるので、サイズ剤の定着にも優れた効果を発揮する。

すなわち、サイズ粒子はコロイド粒子であるため、高重合度の重合体では定着させにくい。その点、ポリアルキレンイミンおよび／またはポリアルキレンイミン変性物は、低重合度でしかもカチオン当量値が高くこのような微細なコロイド粒子の定着には適している。また、共存する水溶性重合体が、パルプ繊維に定着させたサイズ粒子をパルプといっしょに凝集させワイヤー上での歩留率を向上させる。製紙原料中に共存するサイズ剤は、酸性あるいは中性抄紙用ロジンサイズ剤、アルキルケテンダイマーあるいはアルケニル無水コハク酸などである。添加場所としては、マシンチェストやファンポンプの手前などが適している。添加量としては、乾燥製紙原料に対し質量で、0.005～0.3%であり、好ましくは0.01～0.2%である。

更に本発明の水溶性重合体分散液は、歩留向上を目的として抄紙前の製紙原料中に添加し使用することもできる。また、無機あるいは有機のアニオン性物質と組み合わせて使用することもできる。前記アニオン性物質のうち、無機物としては、ベントナイト、カオリン、クレイあるいはタルクなどであり、またコロイダル

シリカも使用できる。

前記アニオン性物質が、アニオン性水溶性高分子の場合は、どのような製品形態のアニオン性水溶性高分子も使用できる。すなわち、水溶液品、粉末品、油中水型エマルジョン品あるいは塩水溶液中分散重合品などであるが、塩水溶液中分散重合品が好ましい。

アニオン性水溶性高分子の組成は、前記一般式(3)で表されるアニオン性単量体3~100モル%と水溶性非イオン性単量体を0~97モル%含有する単量体混合物を公知の重合法によって製造することができる。このようなアニオン性単量体や水溶性非イオン性単量体の具体例は、前記と同様なものを使用する。これらアニオン性水溶性高分子の分子量としては、質量平均分子量で300万~2000万であり、好ましくは500万~1500万である。

前記塩水溶液中分散重合品は、前記一般式(3)で表されるアニオン性単量体3~100モル%と水溶性非イオン性単量体を0~97モル%含有する単量体混合物を塩水溶液中、該塩水溶液に可溶な高分子分散剤共存下、分散重合法により製造された粒径100 $\mu$ m以下のアニオン性水溶性高分子からなる微粒子の分散液からなる。

この高分子の製造法は、前記特開昭61-123610号公報あるいは特開平5-32722号公報によって製造することができる。この場合、高分子分散剤は、アニオン性高分子を使用することが好ましい。例えば、アクリルアミド2-メチルプロパンスルホン酸(塩)やスチレンスルホン酸(塩)などのアニオン性単量体の(共)重合体である。これらアニオン性単量体とカルボキ

シル基含有単量体、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸などとの共重合体も使用可能である。非イオン性の単量体であるアクリルアミドとの共重合体も使用できる。

- 歩留向上剤として使用する場合は、乾燥製紙原料に対し、0.005～0.1質量%であり、好ましくは0.01～0.05質量%である。またアニオン性水溶性高分子と併用する場合のアニオン性水溶性高分子の添加量としては、0.005～0.1質量%であり、好ましくは0.01～0.05質量%である。また、場合によっては、無機のアニオン性物質と有機のアニオン性物質とを併用しても良い。

- 本発明の水溶性重合体分散液は、製紙排水、化学工業排水、食品工業排水などの生物処理したときに発生する余剰汚泥、あるいは都市下水の生汚泥、混合生汚泥、余剰汚泥、消化汚泥などの有機汚泥、あるいは製紙スラッジの脱水に使用することができる。
- またアニオン性水溶性高分子と組み合わせて脱水処理を行うこともできる。

- アニオン性水溶性高分子は、どのような製品形態のアニオン性水溶性高分子も使用できるが、前記の塩水溶液中分散重合物を使うことが好ましい。アニオン性水溶性高分子の組成は、前記歩留向上剤と同様なものである。分子量としては、質量平均分子量で300万～2000万であり、好ましくは500万～1500万である。

- 脱水処理において本発明の水溶性重合体分散液を単独で使用する場合は、汚泥あるいは製紙スラッジ固形分に対し、水溶性重合体の純分換算で0.01～2質量%であり、好ましくは0.05～1.0質量%である。またアニオン性水溶性高分子と併用する

場合、水溶性重合体の純分換算で0.01～1.0質量%であり、好ましくは0.05～0.5質量%である。この時のアニオン性水溶性高分子の添加量としては、0.05～1.0質量%であり、好ましくは0.01～0.05質量%である。また、場合  
5 によっては、無機凝集剤を更に併用しても良い。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、実施例および比較例によって本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に制約  
10 されるものではない。

##### (実施例1)

攪拌機および温度制御装置を備えた反応器に50質量%ポリエチレンイミン水溶液(質量平均分子量; 50,000)50部をイオン交換水21.5gに溶解し、75質量%硫酸28.5部を  
15 冷却攪拌下添加し、pHを4.8～5.5に調整した。攪拌機、窒素曝気管および温度制御装置を備えた反応器に前記中和操作により得たポリエチレンイミン水溶液120.0gを仕込み、メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド80質量%水溶液75.0g、塩化ナトリウム12.0g、イオン交換  
20 水93.0gを仕込み混合した。窒素で置換しながら10質量%の2,2アゾビス(N,N-ジメチレンイソブチルアミジン)ジハイドロクロライド水溶液を重合開始剤として対モノマーあたり質量で0.05質量%添加し、攪拌下36℃で18時間重合した。

25 その結果、粒径10～100μmの微粒子の重合体分散液が得られた(試料-1)。生成したポリマー分散液の粘度をB型粘度

計により測定し、また静的光散乱法による分子量測定器（大塚電子工業株式会社製DLS-7000）によって質量平均分子量を測定した。組成を表1に示し、測定結果を表2に示す。

（実施例2～6）

- 5 実施例1の上記操作と同様に表1記載の組成のモノマーを表1記載の単量体濃度になるように仕込み、重合操作を行い、水溶性重合体分散液を得た（試料-2～試料-6）。組成を表1に示し、測定結果を表2に示す。

（実施例7）

- 10 攪拌機および温度制御装置を備えた反応器に50質量%ポリエチレンイミン水溶液（質量平均分子量；50,000）50部をイオン交換水21.5gに溶解し、75質量%硫酸28.5部を冷却攪拌下添加し、pHを4.8～5.5に調整した。攪拌機、窒素曝気管および温度制御装置を備えた反応器に前記中和操作により得たポリエチレンイミン水溶液120.0gを仕込み、メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド80質量%水溶液75.0g、イオン交換水105.0gを仕込み混合した。窒素で置換しながら10質量%の2,2アゾビス（N,N-ジメチレンイソブチルアミジン）ジハイドロクロライド水溶液  
15 を重合開始剤として対モノマーあたり質量で0.05%添加し、攪拌下36℃で18時間重合した。その結果、粒径10～100μmの微粒子の重合体分散液が得られた（試料-7）。実施例1と同様にしてポリマー分散液粘度および質量平均分子量を測定した。組成を表1に示し、測定結果を表2に示す。

- 25 （実施例8～12）

実施例7の上記操作と同様に表1記載の組成のモノマーを表1



記載の単量体濃度になるように仕込み、重合操作を行い、水溶性重合体分散液を得た（試料－８～試料－１２）。組成を表１に示し、測定結果を表２に示す。

（実施例１３）

５ （合成例１）

温度計、攪拌機、滴下漏斗を備えた４つ口のセパラブルフラスコに、エピクロロヒドリン１４６．６ｇとイオン交換水２９．６ｇを仕込み、ジメチルアミンの５０質量％水溶液１２３．８ｇを４０～４５℃で２時間かけて滴下し、滴下終了後４５℃で１時間  
１０ 反応後、イオン交換水２９．６ｇを加えた。

（合成例２）

次に温度計、攪拌機を備えたセパラブルフラスコに、ポリエチレンイミン（質量平均分子量；１０，０００）、１００％品を２３．３ｇとイオン交換水を６０．０ｇ加えて攪拌後、合成例１の  
１５ ポリカチオン生成物を２６．９ｇ加え、２８℃で４５分間反応させ、反応物の粘度上昇が認められた時点で、７５質量％硫酸４．５ｇを加えて反応を停止させた。質量平均分子量を測定すると１０３，０００であった。

攪拌機および温度制御装置を備えた反応器に、合成例２で調製  
２０ したポリエチレンイミン変性物１０９ｇを採取し、硫酸で溶液ｐＨを５．５に中和した。その後、実施例１～６と同様な操作により微粒子の重合体分散液、試料－１３を得た。組成を表１、測定結果を表２に示す。

（実施例１４）

２５ 攪拌機、窒素曝気管および温度制御装置を備えた反応器に実施例１と同様な操作により中和したポリエチレンイミン水溶液１２

- 0.0 gを仕込み、アクリル酸60質量%水溶液30 g、アクリルアミド50質量%水溶液114.0 g、塩化ナトリウム15.9 g、イオン交換水30.1 gを仕込み混合した。窒素で置換しながら10質量%の2,2アゾビス(N,N-ジメチレンイソブチルアミジン)ジハイドロクロライド水溶液を重合開始剤として
- 5 対モノマーあたり質量で0.05%添加し、攪拌下36℃で18時間重合した。その結果、粒径10~30  $\mu$ mの微粒子の重合体分散液、試料-14が得られた。

組成を表1、測定結果を表2に示す。

10 (比較例1~5)

- 重合時使用する分散媒を構成する水溶性高分子として、それぞれ(1;ジメチルアミン/エピクロロヒドリン反応物、分子量10,000(比較例1)、水溶性高分子を共存させないで重合反応を行った場合(比較例-2、3)、またポリエチレングリコール
- 15 5,000(比較例4)、ジメチルジアルルアンモニウムクロリド重合物、分子量100,000(比較例5)を使用して、表1記載の組成のモノマーを表1記載の単量体濃度になるように仕込み、重合操作を行い、水溶性重合体分散液を得た(比較-1~比較-5)。

- 20 組成を表1に示し、測定結果を表2に示す。

(アニオン性水溶性高分子分散液の合成)

- 攪拌機、還流冷却管、温度計および窒素導入管を備えた4つ口
- 500 mlセパラブルフラスコに脱イオン水:107.7 g、硫酸アンモニウム26.8 g、硫酸ナトリウム17.9 g、60ア
- 25 クリル酸:32.7 g、50質量%アクリルアミド:90.3 gを加え、30質量%の水酸化ナトリウム5.8 gによりアクリル

酸の 16 モル% を中和した。また、15 質量% のアクリルアミド  
2-メチルプロパンスルホン酸 (90 モル% を中和) 重合体水溶  
液 (溶液粘度 14,500 mPa・s) 20 g を添加した。その  
後、攪拌しながら窒素導入管より窒素を導入し溶存酸素の除去を  
5 行う。この間恒温水槽により 30℃ に内部温度を調整する。窒素  
導入 30 分後、0.1 質量% のペルオキシニ硫酸アンモニウムお  
よび亜硫酸水素アンモニウムの 0.1 質量% 水溶液をそれぞれこ  
の順で 0.6 g 添加し重合を開始させた。重合開始後 3 時間たっ  
たところで前記開始剤をそれぞれ同量追加し、さらに 6 時間後に  
10 それぞれ 3.0 g 追加し 15 時間で反応を終了した。この試作品  
を試料-A とする。この試料-A のアクリル酸とアクリルアミド  
のモル比は 30 : 70 であり、粘度は 470 mPa・s であっ  
た。なお、顕微鏡観察の結果、5~20  $\mu$ m の粒子であることが  
判明した。質量平均分子量は、800 万であった。

15 (カチオン性水溶性高分子分散液の合成)

攪拌器、温度計、還流冷却器、窒素導入管を備えた五つ口セパ  
ラブルフラスコに、ジメチルジアリルアンモニウム塩化物重合体  
(30 質量% 水溶液、分子量 20 万) 21.0 g (対単量体 5.  
0 質量%)、イオン交換水 178.1 g、硫酸アンモニウム 11  
20 5.0 g、アクリルアミド 50 質量% 水溶液 67.4 g およびア  
クリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム塩化物、80 質  
量% 水溶液 115.0 g を仕込み、完全に溶解させた。内温を 3  
3~35℃ に保ち、30 分間窒素置換後、開始剤として 2,2'-  
アゾビス [2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)  
25 プロパン] 二塩化水素化物の 10 質量% 水溶液 2.5 g (対単量  
体 0.04 質量%) を加え重合を開始させた。開始 2.5 時間

後、反応物はやや粘度の上昇が観測されたが、その後すぐに収まり分散液に移行していった。開始 8 時間後、前記開始剤溶液を 1.3 g 追加しさらに 8 時間重合を行った。得られた分散液のしこみ単量体濃度は 25.0 質量%であり、ポリマー粒径は 10  $\mu$  m 以下であり、単量体のモル比は 50 : 50 である。また、質量平均分子量は、600 万であった。この試料を試料-C とする。

(表 1)

実施例	単量体組成				共存塩 種類	共存塩 濃度	単量体 濃度	共存高 分子 質量%
	AAM	DMC	DMQ	AAC				
1		100			(a)	1 0	2 0	2 5
2			100		(a)	1 5	2 0	5 0
3	20	80			(a)	8	2 0	5 0
4	40	60			(c)	8	2 0	5 0
5	90		10		(b)	1 0	2 0	5 0
6	60	20	10	10	(d)	1 5	2 0	5 0
7		100			—	—	2 0	5 0
8			100		—	—	2 0	6 5
9	20	80			—	—	2 0	6 5
10	40	60			—	—	2 0	6 5
11	90		10		—	—	2 0	6 5
12	60	20	10	10	—	—	2 0	6 5
13		100			(a)	1 0	2 0	5 0
14	7 5			2 5	(a)	1 5	2 0	5 0
比較例								
1		100			(a)	1 0	2 0	5 0 (1)
2		100			(b)	1 0	2 0	5 0 (2)
3		100			(d)	1 0	2 0	37.5 (3)
4	20		80		—	—	2 0	5 0 (3)
5	80		20		—	—	2 0	5 0 (3)

DMC : メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド、

DMQ : アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド、

AAC : アクリル酸

AAM : アクリルアミド

(1 共存高分子 ; ジメチルアミン / エピクロロヒドリン 反応物、

(2 共存高分子 ; ポリエチレングリコール # 5, 0 0 0

(3 共存高分子 ; ジメチルジアルルアンモニウムクロリド 重合物、

共存高分子 添加量 ; 対単量体 質量 %、

共存塩 濃度 ; 分散液中 質量 % 濃度

共存塩 種類 ; (a) 塩化ナトリウム、(b) 硫酸ナトリウム、(c) 硫酸アン

モニウム、(d) 塩化カリウム

(表2)

実施例	試料名	分散液粘度	分子量
5	1 試料-1	15,000	300
	2 試料-2	12,500	400
	3 試料-3	11,000	300
	4 試料-4	19,000	600
	5 試料-5	10,200	750
10	6 試料-6	10,700	500
	7 試料-7	6,200	250
	8 試料-8	3,000	310
	9 試料-9	7,000	500
	10 試料-10	4,500	450
15	11 試料-11	5,500	600
	12 試料-12	8,000	550
	13 試料-13	9,150	250
	14 試料-14	11,500	600
	比較例		
	1 比較-1	100,000	200
	2 比較-2	ゲル状	500
	3 比較-3	15,000	300
	4 比較-4	80,000	250
	5 比較-5	51,000	380

分散液粘度 ; mPa・s、分子量単位 ; 万

(実施例 15 ~ 21)

広葉樹晒しクラフトパルプ、機械パルプ、脱墨古紙からなる中  
 質紙原料 (pH 7.03、全ss 2.20質量%、灰分 0.26  
 20 質量%) を用い、パルプ濃度 0.9 質量% に水道水を用いて希釈  
 、ブリット式ダイナミックジャーテスターにより歩留率を測定し  
 た。初めに液体硫酸バンド 2 質量%、その後、前記表 2 記載の試  
 料-1 ~ 試料-7 を対製紙原料 0.02 質量% 添加し、前記 (ア  
 ニオン性水溶性高分子分散液の合成) で製造したアニオン性水溶  
 25 性高分子 (試料-A) を対製紙原料 0.015 質量% 添加した。  
 薬剤の添加順は上記の順で 15 秒間隔により下記試験条件で行

い、攪拌を開始する。全薬品添加後のpHは5.2であった。30秒後に10秒間白水を排出し捨てた後、30秒間白水を採取し、下記条件で総歩留率を測定した。攪拌条件は、回転数1000 r. p. m、ワイヤー125Pスクリーン（200メッシュ相当）、総歩留率（SS濃度）はADVANTEC、NO. 2にて濾過し測定した。また濾紙を乾燥後、濾紙を800℃で焼却し灰分を測定することにより無機物歩留率を算出した。以上の測定結果を表3に示す。

（比較例6～11）

- 10 比較として比較例試料の比較-1～比較-5、および前記合成例-2で製造したカチオン性水溶性高分子（試料-C）を用い、前記（アニオン性水溶性高分子分散液の合成）で製造したアニオン性水溶性高分子（試料-A）を対製紙原料0.015質量%添加した以外は、実施例15～21と同様な操作によって試験した。測定結果を表3に示す。
- 15

(表3)

実施例	試料名と添加量		アニオン性高分子	総歩留率	無機物歩留率
	試料名	添加量			
15	試料-1	0.02	0.015	62.2	51.7
16	試料-2	0.02	0.015	63.5	52.0
17	試料-3	0.02	0.015	63.8	54.5
18	試料-4	0.02	0.015	64.7	55.2
19	試料-5	0.02	0.015	61.3	52.7
20	試料-6	0.02	0.015	64.5	55.8
21	試料-7	0.02	0.015	61.9	51.5
比較例					
6	比較-1	0.02	0.015	57.3	48.3
7	比較-2	0.02	0.015	59.0	50.1
8	比較-3	0.02	0.015	57.5	48.5
9	比較-4	0.02	0.015	56.4	49.3
10	比較-5	0.02	0.015	58.6	49.5
11	試料-C	0.02	0.015	60.9	50.7

総歩留率；質量％、無機物歩留率；質量％

### (実施例22～27)

- 15 上質紙製造用の製紙原料（LBKPを主体とした製紙原料、pH6.10、全ss分2.4質量％、灰分0.40質量％）を検体として、パルプ濃度0.9質量％に水道水を用いて希釈、ブリット式ダイナミックジャーテスターにより歩留率を測定した。添加薬品として、カチオン性デンプン、対製紙原料0.5質量％、
- 20 軽質炭酸カルシウム、20質量％、中性ロジンサイズ、0.2質量％、硫酸バンド1.0質量％、前記表2記載の試料-9～試料-14をそれぞれ0.025質量％この順で15秒間隔により添加し、攪拌を開始する。全薬品添加後のpHは6.6であった。
- 25 30秒後に10秒間白水を排出し捨てた後、30秒間白水を採取し、下記条件で総歩留率を測定した。なお、攪拌条件は、回転数1000r.p.m.、ワイヤー125Pスクリーン（200×



ッシュ相当)、総歩留率(SS濃度)はADVANTEC NO. 2にて濾過し測定した。また乾燥後、濾紙を600℃で焼却し灰分を測定することにより炭酸カルシウムの歩留率を算出した。結果を表4に示す。

#### 5 (比較例12~15)

比較として前記表2記載の比較-3~比較-5、および前記合成例-2で製造したカチオン性水溶性高分子(試料-C)を用い、実施例22~27と同様な操作によって試験した。測定結果を表4に示す。

10 (表4)

実施例	試料名と添加量		総歩留率	炭酸カルシウム歩留率
	試料名	添加量		
22	試料-9	0.025	70.6	52.7
23	試料-10	0.025	72.8	55.6
24	試料-11	0.025	71.2	53.8
25	試料-12	0.025	72.2	55.5
26	試料-13	0.025	74.3	57.1
27	試料-14	0.025	71.0	53.2
比較例				
12	比較-3	0.025	64.8	49.0
13	比較-4	0.025	65.7	49.5
14	比較-5	0.025	68.1	50.5
15	試料-C	0.025	69.5	52.1

総歩留率;質量%、炭酸カルシウム歩留率;質量%

20

#### (実施例28~33)

機械パルプ、LBKPおよびチラシ古紙からなる中質紙製紙原料(pH5.82、濁度1250FAU、全ss3.05質量%、灰分0.25質量%、カチオン要求量0.715meq/L、ゼータポテンシャル-9mV)を用い製紙原料の前処理試験を行った。100mL採取し、攪拌機にセットした。前記表2記載

の試料-1~3、試料-7~8および試料-13を対s s分0.03質量%添加し、500回転/分で60秒間攪拌する。その後、ワットマン製NO. 41(90mm)の濾紙にて全量濾過し、濾液のカチオン要求量をミューテック社製、PCD-03型により、また濁度をHACH、DR2100P型濁度計にて測定した。測定結果を表5に示す。

(比較例16~20)

比較として重縮合系カチオン性ポリマー[ジメチルアミン/エピクロロヒドリン/ポリアミン反応物(分子量:15,000、カチオン当量値:7.51meq/g)](比較-6)、および前記表2記載の比較-1~比較-4を用い、実施例28~33と同様な操作によって試験した。測定結果を表5に示す。

(表5)

実施例	試料名	処理後濾液のカチオン要求量	処理後濾液濁度
28	試料-1	0.058	160
29	試料-2	0.066	210
30	試料-3	0.075	180
31	試料-7	0.055	135
32	試料-8	0.065	210
33	試料-13	0.058	150
比較例			
16	比較-1	0.115	320
17	比較-2	0.094	250
18	比較-3	0.102	250
19	比較-4	0.120	450
20	比較-6	0.107	280

濾液カチオン要求量: meq/L、濾液濁度: FAU

## (実施例 34～39)

上質紙製造用の製紙原料（LBKPを主体とした製紙原料、pH 6.10、全ss分2.4質量%、灰分0.40質量%）を用い、パルプ濃度0.7質量%に水道水を用いて希釈した。この製

5 紙原料を用い80 g/m<sup>2</sup>の紙を抄いた。添加薬品として、カチオン性デンプン、0.2質量%、中性ロジンサイズ0.25質量%（対乾燥パルプ、以下同様）、硫酸バンド1.0質量%、前記表2記載の試料-1～試料-6、0.03質量%、および歩留向上剤としてカチオン性水溶性高分子（試料-C）0.01質量%

10 をそれぞれこの順で、攪拌機により300 rpmで攪拌しながら15秒間隔により添加した後、タッピスタンダード抄紙機により抄紙した。また、全薬品添加後のpHはそれぞれ6.8前後であった。得られた湿紙を3.5 Kg/m<sup>2</sup>で5分間プレスし、100℃で2分間乾燥した。その後、20℃、65RHの条件で調湿

15 し、引っ張り強度を測定後、裂断長を算出し（JIS-P8113）、ステキヒトサイズ度（JIS-P8122）および灰分（800℃、1時間強熱残さ）を測定した。測定結果を表6に示す。

## (比較例 21～24)

20 比較試験として前記表2記載の比較-3～比較-5および重縮合系カチオン性ポリマー〔ジメチルアミン/エピクロロヒドリン/ポリアミン反応物（分子量：15,000、カチオン当量値：7.51 meq/g）〕（比較-6）を用い、実施例34～39と同様な操作によって抄紙および測定を行った。測定結果を表6

25 に示す。

(表 6)

実施例	試料名	ステキトサイズ*	裂断長	紙中灰分
34	試料-1	17.2	6.2	3.7
35	試料-2	15.0	5.4	3.8
36	試料-3	19.0	6.5	3.9
37	試料-4	14.5	5.4	3.8
38	試料-5	13.7	5.2	3.7
39	試料-6	15.3	5.5	3.7
比較例				
21	比較-3	14.0	5.0	3.6
22	比較-4	12.5	4.7	3.5
23	比較-5	12.7	4.5	3.4
24	比較-6	11.2	4.0	3.0

ステキトサイズ度；秒、裂断長；Km、紙中灰分；質量%

(実施例 40 ~ 47)

新聞古紙を 2 質量%分散液に離解した後、カナディアン・スタンダード・フリーネス (CSF) 値表示で 180 mL に叩解した。この分散液を 0.4 質量%に希釈し濾水性の試験に用いた。

- 15 調製した 0.4 質量%分散液を 1000 mL のメスシリンダーに採取し、液体硫酸バンド 2.0 質量%添加し、メスシリンダーを 5 回転倒することにより攪拌し、その後前記表 2 記載の試料-7 ~ 試料-14 を各々対古紙乾燥分 0.03 質量%添加し、更にメスシリンダーを 5 回転倒することにより攪拌し CSF テスターに
- 20 投入し濾水量を測定した。この後、CSF テスターのメッシュ上に残ったパルプを低部が 100 メッシュの濾布を敷いてある二重底になった遠心管に充装し、デジタル式遠心分離機を用い 3000 rpm、5 分の条件によりパルプの脱水を行った (マシン上の脱水クーチロールを想定)。脱水されたパルプの質量を測定後、
- 25 105℃、20 時間乾燥しその質量を測定する。その後、800℃、2 時間の条件で焼却し無機分質量を測定することにより灰分

歩留率の測定を行う。測定結果を表 7 に示す。

(比較例 25 ~ 28)

比較試験として前記表 2 記載の比較 - 3 ~ 比較 - 5 を用いた他は、実施例 40 ~ 47 と同様に試験を行った。また同時にポリエチレンイミン (分子量 ; 50,000) (比較 - 7) も実施例 40 ~ 47 と同様に試験した。測定結果を表 7 に示す。

(表 7)

実施例	試料名	濾水量	パルプ含水率	無機歩留率
40	試料-7	220	53.4	75.1
41	試料-8	240	53.5	75.5
42	試料-9	250	53.0	76.0
43	試料-10	270	52.3	77.5
44	試料-11	250	53.0	76.1
45	試料-12	250	52.9	75.7
46	試料-13	230	53.7	75.0
47	試料-14	250	52.8	76.0
比較例				
25	比較-3	200	54.8	71.4
26	比較-4	210	54.5	71.5
27	比較-5	230	54.0	74.2
28	比較-7	210	54.1	72.6

濾水量 ; mL、パルプ含水率 ; 質量%、灰分歩留率 ; 質量%

(実施例 48 ~ 55)

験水として化学余剰汚泥を用いた (分析値は pH 6.94、全 s s 分 23, 150 mg/L である)。前記汚泥 200 mL をポリビーカーに採取し、前記表 2 記載の試料 - 1 ~ 試料 - 6 および試料 - 13 ~ 試料 - 14 を対汚泥固形分 0.3 質量% 添加し、ビーカー移し変え攪拌 10 回行った後、T-1179 L の濾布 (ナイロン製) により濾過し、30 秒後の濾液量を測定した。また濾過した汚泥をプレス圧 2 Kg/m<sup>2</sup> で 1 分間脱水する。その後、濾布剝離性を目視によりチェックし、ケーキ含水率 (105 °C で

20hr乾燥)を測定した。測定結果を表8に示す。

(比較例29～32)

前記表2記載の比較-3～比較-5およびカチオン性高分子凝集剤粉末品(メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド/アクリルアミド=40/60モル%共重合物、分子量;700万)(比較-8)を用い、実施例48～55と同様に試験を行った。測定結果を表8に示す。

(表8)

実施例	試料名	30秒後濾液量	濾布剥離性	ケーキ含水率
48	試料-1	160	A	78.3
49	試料-2	155	A	78.8
50	試料-3	170	A	76.7
51	試料-4	170	A	77.2
52	試料-5	155	A	78.9
53	試料-6	165	A	77.0
54	試料-13	160	A	78.5
55	試料-14	160	A	77.1
比較例				
29	比較-3	140	B	79.9
30	比較-4	135	C	81.1
31	比較-5	130	C	82.2
32	比較-8	155	A	79.0

30秒後濾液量:ml、ケーキ含水率:質量%

濾布剥離性:A>B>Cの順に良いことを示す。

(実施例56～62)

験水として食品加工余剰汚泥を用いた(分析値はpH6.49、全ss分22、300mg/Lである)。前記汚泥200mLをポリビーカーに採取し、前記表2記載の試料-1～試料-6および試料-13を対汚泥固形分0.3質量%添加しビーカー移し  
変え攪拌10回行った。次ぎに前記(アニオン性水溶性高分子分散液の合成)で製造したアニオン性水溶性高分子(試料-A)を

対汚泥固形分 0.15 質量% 添加し、ビーカー移し変え攪拌 10 回行った後、T-1179 L の濾布（ナイロン製）により濾過し、30 秒後の濾液量を測定した。また濾過した汚泥をプレス圧  $2 \text{ Kg/m}^2$  で 1 分間脱水する。その後、濾布剝離性を目視により  
5 りチェックし、ケーキ含水率（ $105^\circ\text{C}$  で 20 hr 乾燥）を測定した。結果を表 9 に示す。

（比較例 33～37）

前記表 2 記載の比較-3～比較-5、カチオン性高分子凝集剤粉末品（メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド重合物、分子量；500 万）（比較-9）および前記（カ  
10 チオン性水溶性高分子分散液の合成）で製造したカチオン性水溶性高分子（試料-C）と、前記（アニオン性水溶性高分子分散液の合成）で製造したアニオン性水溶性高分子（試料-A）を組み合わせ  
15 合わせて用い、実施例 56～62 と同様に試験を行った。測定結果を表 9 に示す。

(表 9)

実施例	試料名と添加量		アニオン性高分子	30 秒後濾液量	濾布剥離性	ケーキ含水率
56	試料-1	0.3	0.15	165	A	79.8
57	試料-2	0.3	0.15	160	A	80.5
58	試料-3	0.3	0.15	160	A	80.5
59	試料-4	0.3	0.15	155	A	80.9
60	試料-5	0.3	0.15	150	A	81.2
61	試料-6	0.3	0.15	160	A	80.0
62	試料-13	0.3	0.15	165	A	79.9
比較例						
33	比較-3	0.3	0.15	145	B	82.4
34	比較-4	0.3	0.15	150	B	82.9
35	比較-5	0.3	0.15	140	C	73.5
36	比較-9	0.3	0.15	155	A	81.6
37	試料-C	0.3	0.15	145	A	81.9

濾布剥離性：A>B>Cの順に良いことを示す。

30 秒後濾液量：ml，ケーキ含水率：質量%

### (実施例 63～68)

- 15 験液として製紙会社より発生する製紙スラッジ（pH 6.05、全 s s 分 25，500 mg/L）を用いて脱水試験を行った。前記スラッジ 200 ml をポリビーカーに採取し、前記表 2 記載の試料-5～試料-6、試料-9～試料-10、試料-12 および試料-14 を対乾燥固形分 0.15 質量% 添加し、ビーカー移
- 20 し変え攪拌 10 回行った後、T-1179 L の濾布（ナイロン製）により濾過し、30 秒後の濾液量を測定した。また濾過した汚泥をプレス圧 4 Kg/m<sup>2</sup> で 1 分間脱水する。その後ケーキの濾布剥離性およびケーキ含水率（105℃で 20 hr 乾燥）を測定した。測定結果を表 10 に示す。

### 25 (比較例 38～40)

前記表 2 記載の比較-4～比較-5、およびカチオン性高分子



凝集剤（アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド／アクリルアミド＝２０／８０（モル％）共重合物、分子量；７５０万）（比較－１０）を用い、実施例６３～６８と同様に試験を行った。測定結果を表１０に示す。

5 (表１０)

実施例	試料名	30 秒後 濾液量	濾布剥離 性	ケーキ含水 率
63	試料－５	175	A	69.4
64	試料－６	175	A	68.4
65	試料－９	165	A	69.9
66	試料－１０	170	A	69.7
67	試料－１２	175	A	68.8
68	試料－１４	165	A	69.2
比較例				
38	比較－４	150	B	71.2
39	比較－５	160	A	70.5
40	比較－１０	165	A	70.2

30秒後濾液量：ml、ケーキ含水率：質量％

濾布剥離性：A＞B＞Cの順に良いことを示す。

15

(実施例６９～７４)

実施例６３～６８で用いた製紙スラッジと同じものを用いて（pH6.05、全ss分25, 500mg/L）脱水試験を行った。前記スラッジ200mlをボをポリビーカーに採取し、前記表2記載の試料－１～試料－２、試料－４、試料－７、試料－１０および試料－１３を対汚泥固形分0.15質量％添加しビーカー移し変え攪拌10回行った。次ぎに前記（アニオン性水溶性高分子分散液の合成）で製造したアニオン性水溶性高分子（試料－A）を対汚泥固形分0.1質量％添加し、ビーカー移し変え攪拌10回行った後、T－1179Lの濾布（ナイロン製）により濾過し、30秒後の濾液量を測定した。また濾過した汚泥をプレス

圧  $2 \text{ Kg/m}^2$  で 1 分間脱水する。その後、濾布剥離性を目視によりチェックし、ケーキ含水率 ( $105^\circ\text{C}$  で  $20 \text{ hr}$  乾燥) を測定した。測定結果を表 11 に示す。

(比較例 41 ~ 45)

- 5 前記表 2 記載の比較 - 1 ~ 比較 - 3、カチオン性高分子凝集剤粉末品 (メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド重合物、分子量; 500 万) (比較 - 9)、および前記 (カチオン性水溶性高分子分散液の合成) で製造したカチオン性水溶性高分子 (試料 - C) と、前記 (アニオン性水溶性高分子分散液の合成) で製造したアニオン性水溶性高分子 (試料 - A) を組
- 10 み合わせて用い、実施例 69 ~ 74 と同様に試験を行った。測定結果を表 11 に示す。

(表 11)

実施例	試料名と添加量		アニオン性高分子	30 秒後濾液量	濾布剥離性	ケーキ含水率
15 69	試料 - 1	0.15	0.1	175	A	67.6
70	試料 - 2	0.15	0.1	170	A	68.3
71	試料 - 4	0.15	0.1	170	A	68.9
72	試料 - 7	0.15	0.1	175	A	67.9
73	試料 - 10	0.15	0.1	165	A	69.1
74	試料 - 13	0.15	0.1	175	A	67.7
比較例						
20 41	比較 - 1	0.15	0.1	155	B	71.2
42	比較 - 2	0.15	0.1	155	B	70.3
43	比較 - 3	0.15	0.1	155	B	71.0
44	比較 - 9	0.15	0.1	165	A	69.8
45	試料 - C	0.15	0.1	160	A	70.4

30 秒後濾液量: ml、ケーキ含水率: 質量%

濾布剥離性:  $A > B > C$  の順に良いことを示す。

### 産業上の利用可能性

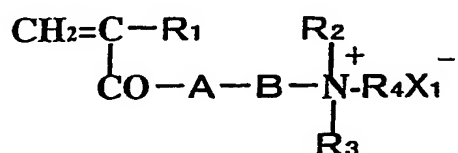
本発明の製造方法により、低コストの製造設備で分散液の形態で本発明の水溶性重合体分散液を容易に製造することができ、そして得られた本発明の水溶性重合体分散液は、貯蔵安定性に優

5 れ、且つ流動性や溶解性が良く、抄紙前の製紙原料中に添加する製紙原料前処理、濾水性の向上、サイズ度の向上、歩留向上に使用可能であり、更に有機汚泥あるいは製紙スラッジに添加し、凝集後、脱水処理に応用することができるので、その産業上の利用価値は甚だ大きい。

## 請求の範囲

1. カチオン性、両性、非イオン性およびアニオン性から選択される一種以上のイオン性を有する粒径  $100\mu\text{m}$  以下の水溶性重合体微粒子とポリアルキレンイミンおよび／またはポリアルキレンイミン変性物とが共存し、更に必要に応じて必要量の水溶性無機塩類が共存する水溶性重合体分散液。

2. 前記カチオン性および両性から選択される一種以上のイオン性を有する水溶性重合体微粒子が、前記ポリアルキレンイミンおよび／またはポリアルキレンイミン変性物共存下で、必要に応じて必要量の水溶性無機塩類を共存させ、下記一般式(1)および／または(2)で表わされる単量体5～100モル%、下記一般式(3)で表わされる単量体0～50モル%、水溶性非イオン性単量体0～95モル%からなる単量体(混合物)を攪拌下、分散重合し製造されたものであることを特徴とする請求項1に記載の水溶性重合体分散液。

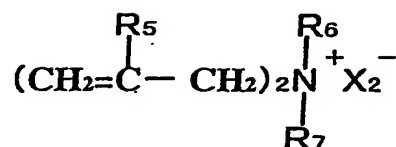


一般式(1)

20

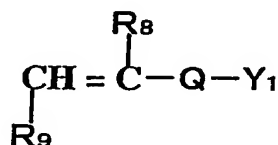
(一般式(1)において  $\text{R}_1$  は水素またはメチル基、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  は炭素数1～3のアルキル基、アルコキシ基あるいはベンジル基、 $\text{R}_4$  は水素、炭素数1～3のアルキル基、アルコキシ基あるいはベンジル基であり、同種でも異種でも良い。 $\text{A}$  は酸素または  $\text{N}$ 、 $\text{H}$ 、 $\text{B}$  は炭素数2～4のアルキレン基またはアルコキシレン基、 $\text{X}_1$  は陰イオンをそれぞれ表わす。)

25



一般式 (2)

- 5 (一般式 (2) において  $\text{R}_5$  は水素またはメチル基、 $\text{R}_6$ 、 $\text{R}_7$  は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、アルコキシ基あるいはベンジル基、 $\text{X}_2$  は陰イオンをそれぞれ表わす。)



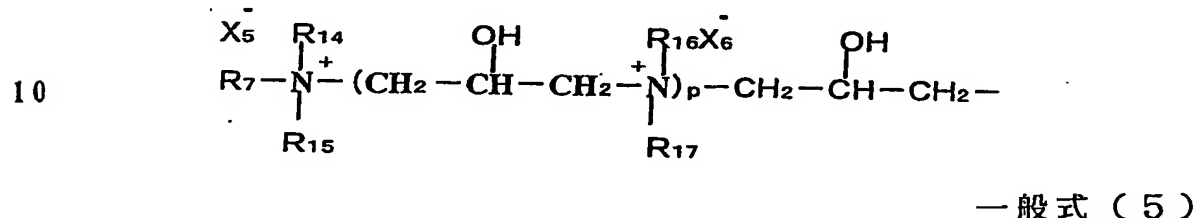
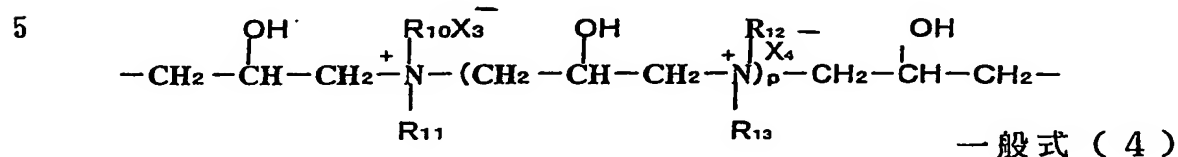
10

一般式 (3)

- (一般式 (3) において  $\text{R}_8$  は水素、メチル基またはカルボキシメチル基、 $\text{Q}$  は  $\text{SO}_3$ 、 $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$ 、 $\text{CONHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}$  あるいは  $\text{COO}$ 、 $\text{R}_9$  は水素または  $\text{COOY}_2$ 、 $\text{Y}_1$  あるいは  $\text{Y}_2$  は水素または陽イオンをそれぞれ表わす。)

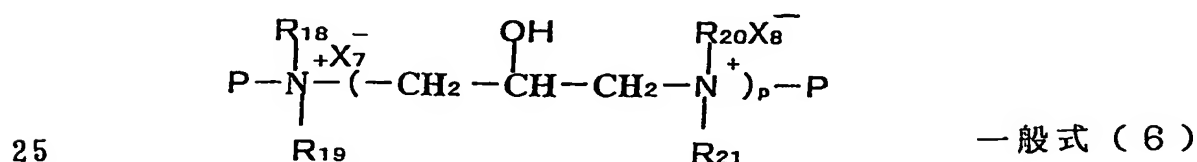
3. 前記アニオン性および非イオン性から選択される一種以上のイオン性を有する水溶性重合体微粒子が、前記ポリアルキレンイミンおよび／またはポリアルキレンイミン変性物共存下で、必要  
20 に応じて必要量の水溶性無機塩類を共存させ、前記一般式 (3) で表わされる単量体および水溶性非イオン性単量体から選択される一種以上の単量体 (混合物) を攪拌下、分散重合し製造されたものであることを特徴とする請求項 1 に記載の水溶性重合体分散液。

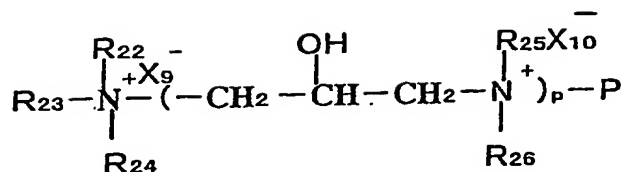
4. 前記ポリアルキレンイミン変性物が、下記一般式(4)および/または(5)で表される構造単位を有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の水溶性重合体分散液。



(但し、一般式(4)、(5)中のpは0～20の整数であり、R<sub>10</sub>～R<sub>17</sub>は水素、または炭素数1～3のアルキル基、ヒドロキシアルキル基あるいはベンジル基、X<sub>3</sub>～X<sub>6</sub>は陰イオンである。)

5. 前記ポリアルキレンイミン変性物が、ポリアルキレンイミンあるいはポリアルキレンイミンとポリアミン混合物と下記一般式(6)および/または(7)で表されるポリカチオン物質との反応物からなることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の水溶性重合体分散液。



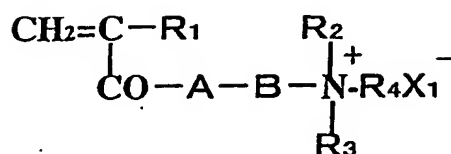


一般式(7)

- 5 (但し、一般式(6)、(7)中のPはエポキシ基あるいはハロヒドリン基、pは0~20の整数であり、R<sub>18</sub>~R<sub>26</sub>は水素、炭素数1~3のアルキル基、ヒドロキシアルキル基あるいはベンジル基、X<sub>7</sub>~X<sub>10</sub>は陰イオンである。)
6. 前記ポリアルキレンイミン変性物が、前記一般式(6)で表
- 10 されるポリカチオン物質によって架橋されていることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の水溶性重合体分散液。
7. 前記ポリアルキレンイミンがポリエチレンイミンであることを特徴とする請求項1~6のいずれかに記載の水溶性重合体分散液。
- 15 8. 前記ポリアルキレンイミンおよび/またはポリアルキレンイミン変性物が、前記カチオン性、両性、非イオン性およびアニオン性から選択された一種以上のイオン性を有する水溶性重合体に対し、20~200質量%共存することを特徴とする請求項1~7のいずれかに記載の水溶性重合体分散液。
- 20 9. カチオン性および両性から選択された一種以上のイオン性を有する重合体微粒子の分散液を、ポリアルキレンイミンおよび/またはポリアルキレンイミン変性物共存下で、必要に応じて必要量の水溶性無機塩類を共存させ、下記一般式(1)および/または(2)で表わされる単量体5~100モル%、下記一般式(3)
- 25 )で表わされる単量体0~50モル%および水溶性非イオン性単量体0~95モル%からなる単量体(混合物)を攪拌下、分散重

合により製造することを特徴とする水溶性重合体分散液の製造方法。

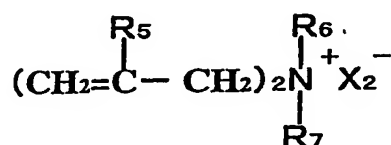
5



一般式 (1)

(一般式 (1) において  $\text{R}_1$  は水素またはメチル基、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  は炭素数 1～3 のアルキル基、アルコキシ基あるいはベンジル基、 $\text{R}_4$  は水素、炭素数 1～3 のアルキル基、アルコキシ基あるいはベンジル基であり、同種でも異種でも良い。A は酸素または N、B は炭素数 2～4 のアルキレン基またはアルコキシレン基、 $\text{X}_1$  は陰イオンをそれぞれ表わす。)

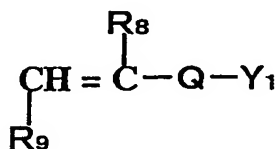
15



一般式 (2)

(一般式 (2) において  $\text{R}_5$  は水素またはメチル基、 $\text{R}_6$ 、 $\text{R}_7$  は炭素数 1～3 のアルキル基、アルコキシ基あるいはベンジル基、 $\text{X}_2$  は陰イオンをそれぞれ表わす。)

20



一般式 (3)

(一般式 (3) において  $\text{R}_8$  は水素、メチル基またはカルボキシメチル基、Q は  $\text{SO}_3$ 、 $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$ 、 $\text{CONHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}$  あるいは  $\text{COO}$ 、 $\text{R}_9$  は水素ま

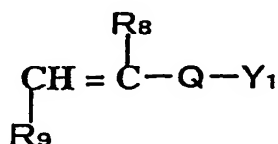
25



たは  $\text{COOY}_2$ 、 $\text{Y}_1$  あるいは  $\text{Y}_2$  は水素または陽イオンをそれぞれ表わす。)

10. アニオン性および非イオン性から選択された一種以上のイオン性を有する重合体微粒子の分散液を、ポリアルキレンイミンおよび／またはポリアルキレンイミン変性物共存下で、必要に応じて必要量の水溶性無機塩類を共存させ、下記一般式(3)で表わされる単量体および水溶性非イオン性単量体から選択される一種以上の単量体(混合物)を攪拌下、分散重合により製造することを特徴とする水溶性重合体分散液の製造方法。

10



一般式(3)

- 15 (一般式(3)において  $\text{R}_8$  は水素、メチル基またはカルボキシメチル基、 $\text{Q}$  は  $\text{SO}_3$ 、 $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$ 、 $\text{CONHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}$  あるいは  $\text{COO}$ 、 $\text{R}_9$  は水素または  $\text{COOY}_2$ 、 $\text{Y}_1$  あるいは  $\text{Y}_2$  は水素または陽イオンをそれぞれ表わす。)
- 20 11. 請求項1～8のいずれかに記載の水溶性重合体分散液を、抄紙前の製紙原料中に添加し、前処理することを特徴とする水溶性重合体分散液の使用方法。
12. 請求項1～8のいずれかに記載の水溶性重合体分散液を、抄紙前の製紙原料中に添加し、濾水性を向上させることを特徴とする水溶性重合体分散液の使用方法。
- 25

13. 請求項1～8のいずれかに記載の水溶性重合体分散液を、サイズ剤が共存する抄紙前の製紙原料中に添加し、サイズ度を向上させることを特徴とする水溶性重合体分散液の使用方法。

14. 請求項1～8のいずれかに記載の水溶性重合体分散液を、  
5 歩留向上を目的として抄紙前の製紙原料中に添加し抄紙することを特徴とする水溶性重合体分散液の使用方法。

15. 請求項1～8のいずれかに記載の水溶性重合体分散液を、無機および／または有機のアニオン性物質と組み合わせて、歩留向上を目的として、抄紙前の製紙原料中に添加し抄紙することを  
10 特徴とする水溶性重合体分散液の使用方法。

16. 請求項1～8のいずれかに記載の水溶性重合体分散液を、有機汚泥あるいは製紙スラッジに添加し、凝集させた後、脱水機により脱水することを特徴とする水溶性重合体分散液の使用方  
法。

15 17. 請求項1～8のいずれかに記載の水溶性重合体分散液を、両性あるいはアニオン性水溶性高分子と組み合わせて、有機汚泥あるいは製紙スラッジに添加し、凝集させた後、脱水機により脱水することを特徴とする水溶性重合体分散液の使用方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/02075

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08L101/00, C08F20/34, C08F20/60, C08F2/44, D21H21/10,  
D21H17/41, D21H17/56

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08L1/00-101/16, C08F20/34, C08F20/60, C08F220/34,  
C08F220/60, C08F2/44, D21H21/10, D21H17/41, D21H17/56

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 262945 A (ALLIED COLLOIDS LTD.), 06 April, 1988 (06.04.88), Claims; examples & JP 63-101443 A Claims; examples & US 4835206 A	1-3, 7-9, 11-17
X	WO 99/14275 A1 (EASTMAN CHEM CO.), 25 March, 1999 (25.03.99), Claims; examples & JP 2001-516787 A Claims; examples & EP 1023398 A1 & US 6005035 A	1, 3, 7, 8 10-17

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
"A" document defining the general state of the art which is not  
considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing  
date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is  
cited to establish the publication date of another citation or other  
special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other  
means  
"P" document published prior to the international filing date but later  
than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or  
priority date and not in conflict with the application but cited to  
understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered novel or cannot be considered to involve an inventive  
step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered to involve an inventive step when the document is  
combined with one or more other such documents, such  
combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
14 May, 2003 (14.05.03)

Date of mailing of the international search report  
27 May, 2003 (27.05.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/02075

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, X	JP 2003-73570 A (Hymo Corp.), 12 March, 2003 (12.03.03), Claims; examples (Family: none)	1-17
P, X	JP 2003-4136 A (Hymo Corp.), 13 February, 2003 (13.02.03), Claims; examples (Family: none)	1-17

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L101/00, C08F20/34, C08F20/60, C08F2/44,  
D21H21/10, D21H17/41, D21H17/56

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L1/00-101/16, C08F20/34, C08F20/60,  
C08F220/34, C08F220/60, C08F2/44, D21H21/10,  
D21H17/41, D21H17/56

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 262945 A (ALLIED COLLOIDS LTD) 1988. 04. 06, 特許請求の範囲、実施例 & JP 63-101443 A, 特許請求の範囲、実施例 & US 4835206 A	1-3, 7-9, 11-17
X	WO 99/14275 A1 (EASTMAN CHEM CO) 1999. 03. 25, 特許請求の範囲、実施例 & JP 2001-516787 A, 特許請求の範囲、実施例 & EP 1023398 A1 & US 6005035 A	1, 3, 7, 8, 10-17

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 05. 03

国際調査報告の発送日

27.05.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤本 保

4 J

9552

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EX	JP 2003-73570 A (ハイモ株式会社) 2003. 03. 12, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-17
PX	JP 2003-41136 A (ハイモ株式会社) 2003. 02. 13, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-17